

核融合炉用低放射化V-4Cr-4Ti系合金の酸化特性に関する研究

著者	藤原 充啓
号	2597
発行年	2000
URL	http://hdl.handle.net/10097/7870

氏 名	ふじ わら みつ ひろ
授 与 学 位	藤 原 充 啓
学位授与年月日	博士(工学)
学位授与の根拠法規	平成 13 年 3 月 26 日
研究科, 専攻の名称	学位規則第 4 条第 1 項
学 位 論 文 題 目	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 量子エネルギー工学専攻
指 導 教 官	核融合炉用低放射化 V-4Cr-4Ti 系合金の酸化特性に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 阿部 勝憲
	主査 東北大学教授 阿部 勝憲 東北大学教授 内田 俊介
	東北大学教授 松井 秀樹 東北大学助教授 長谷川 晃

論文内容要旨

1. 序論

これまで核融合炉用低放射化構造材料として期待されているバナジウム合金の中で、V-Cr-Ti 系合金およびさらに Si、Al、Y を添加した合金が高温強度や照射特性に優れていることが明らかになっている。さらに実用的な観点からは高温における耐酸化性の向上が今後の重要な課題の一つとして考えられる。従って、候補合金として有力視されている V-4Cr-4Ti 合金 (wt%) および V-4Cr-4Ti-Si,Al,Y 系合金について、核融合炉で想定されている高温領域で様々な雰囲気における酸化挙動を検討し、特に微量添加元素である Si、Al、Y の高温酸化におよぼす影響について解明することは、実用バナジウム合金の開発において非常に重要である。

本研究では Si,Al,Y を単独添加した V-4Cr-4Ti 系合金について、大気中、He 中、低酸素分圧真空中、高温高压水中での酸化実験を行い、核融合炉用構造材料としての使用条件下における合金の酸化挙動と微量添加元素が耐酸化特性におよぼす効果を解明し、核融合炉用低放射化耐酸化バナジウム合金開発の基礎的指針を得ることを目的とする。

2. 実験方法

本実験に使用した合金は、参照合金として核融合科学研究所で開発された高純度 V-4Cr-4Ti 合金 (NIFS-HEAT-1) と東北大で作製した V-4Cr-4Ti 合金、さらに Si、Al、Y それぞれの微量添加の影響を調べるために作製した V-4Cr-4Ti-0.5Si、V-4Cr-4Ti-0.5Al、V-4Cr-4Ti-0.5Y 合金を合わせた全 5 種類である。4 種類の合金は東北大学金属材料研究所との共同研究により作製した。合金の素材となる V、Ti は高純度のものを用い、電子ビーム溶解による精製を行った。合金の溶解には C、O、N を代表とする侵入型不純物元素の混入を低減するように工夫したアーク溶解炉を用いた。試験片は重量変化測定用の短冊状試験片と ASTM 規格引張試験片および微小引張試験片の 3 種類である。短冊状試験片と ASTM 規格引張試験片は冷間圧延により厚さ 1mm の薄板とし、その後 12 x 10mm の短冊状の試験片とゲージ部寸法 19 x 4.5mm の ASTM 規格の微小引張試験片をワイヤーソーにて切り出した。微小引張試験片は冷間圧延と打抜加工により、厚さ 0.25 mm でゲージ部寸法 5 x 1.2 mm の試験片を作製した。各試験片は 1000℃、1 h の条件で真空中において再結晶熱処理を行った。

酸化実験は大気中、He 中(純度 99.999%)、真空中(低酸素分圧中)、高温高压水中の 4 つの条件において行った。He 中、真空中の酸素分圧はそれぞれ 20 Pa、 1.3×10^{-4} Pa とした。大気中試験としては、400、500、620、650℃の各温度において最長 336 h までの熱重量天秤による重量増加の連続測定と、500、600、700、750℃の各温度で 1 h の処理後の重量増加測定を行った。さらに大気中、He 中、真空中において 500℃、250h で熱処理後の重量増加を調べた。高温高压水条件については、BWR 環境を模擬したオートクレーブ試験機を用い、288℃、85 気圧、溶存酸素濃度 400ppb の環境で 300h の処理を行った後、重量

変化を調べた。

酸化実験後は引張試験、試料表面と断面における硬さ測定、酸化組織の走査型電子顕微鏡(SEM)観察、X線回折による表面酸化層の同定を行い、微量添加元素が合金の耐酸化性におよぼす影響を調べた。

3. 結果

大気中、1 h 酸化後の各合金の重量増加を比較すると、各合金とも 600℃までは顕著な増加を示さないが、700℃酸化後、V-4Cr-4Ti 合金は顕著な増加を示した。V-4Cr-4Ti-0.5Al 合金と V-4Cr-4Ti-0.5Y 合金は 700℃まではほとんど増加を示さなかった。750℃酸化後は、表面酸化物の溶融で測定を行えなかった V-4Cr-4Ti 合金を除き、いずれの合金も顕著な増加を示したが、V-4Cr-4Ti-0.5Y 合金の増加量が最大であった。

各合金の酸化挙動を調べるために、熱重量天秤を用いた重量増加の連続測定を行った。重量増加の時間依存性は微量添加元素を含む合金についても

$$W^2 = kt + c \quad \dots \dots (1)$$

(W:単位面積あたりの重量増加、k:酸化速度定数、t:時間、c:定数)

で示される放物線則に従うことが明らかになった。図 1 に 620℃での重量増加挙動を示す。従来の参照合金と比べ、いずれの合金においても重量増加の割合が低く、すべての微量添加元素が重量増加の抑制に効果的であり、特に Y の添加により著しく抑制されることが明らかとなった。各合金の酸化速度定数を表 1 に示す。酸化速度定数は酸化のしやすさを示すためのパラメータとして有効である。620℃における Y 添加合金の酸化速度定数は従来の参照合金と比べ特に小さく、650℃での測定では Y 添加合金以外はすべて表面の酸化層溶融のため測定できなかった。以上のことから、酸化雰囲気が高温度程 Y の添加が効果的であると考えられる。

大気中酸化による機械的特性の変化を調べるために、酸化後に室温における引張試験を行った。各合金とも酸化温度の上昇とともに伸びが減少し、V-4Cr-4Ti 合金の場合 700℃酸化後、V-4Cr-4Ti-0.5Y 合金の場合 750℃酸化後に、それぞれ弾性領域付近で破断した。また、引張試験後に破断面組織観察を行った結果、弾性領域付近で破断する条件である V-4Cr-4Ti 合金では 700℃酸化、V-4Cr-4Ti-0.5Y 合金では 750℃酸化において、表面酸化層、へき開割れ領域、延性破断領域に明確に分離することができた。表面酸化層とへき開割れ領域は合金の脆化に関連しており、へき開割れ領域は合金内部に酸素が拡散した領域に対応していると考えられる。700℃酸化後の V-4Cr-4Ti-0.5Y 合金では、表面酸化層は薄く緻密な構造で、へき開割れ領域は他の合金よりも薄い。従って、Y の添加により、酸化層の成長と、合金内部への酸素の拡散が抑制されていると考えられる。また、各合金、いずれの温度条件においても、表面に酸化層の成長が観察され、その厚さは酸化温度の上昇とともに増加した。それぞれの酸化層の厚さを図 2 に示す。V-4Cr-4Ti 合金では 700℃酸化で顕著な酸化層の成長が観察された。また、V-4Cr-4Ti-0.5Si 合金では 600℃以上で成長するのに対し、V-4Cr-4Ti-0.5Y 合金では 700℃まではほとんど酸化層は成長しないが、750℃では顕著に成長した。また、V-4Cr-4Ti-0.5Al 合金は V-4Cr-4Ti-0.5Si 合金と V-4Cr-4Ti-0.5Y 合金の中間的挙

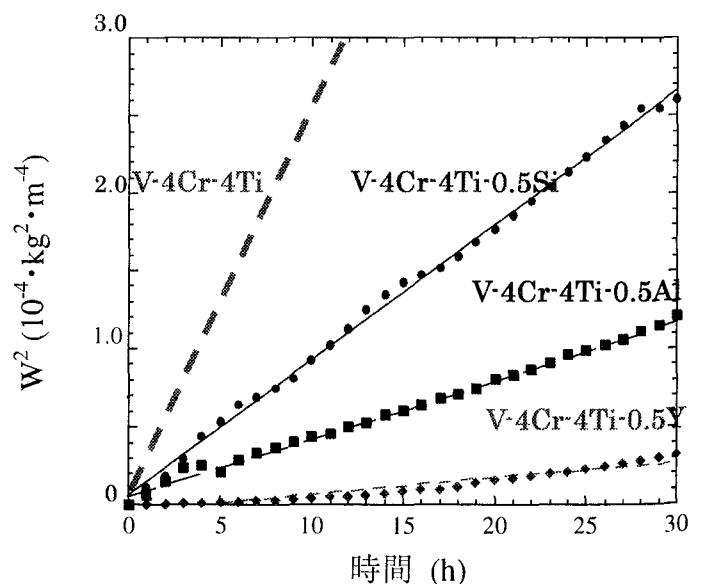


図 1 大気中 620℃で酸化した各合金の重量増加挙動と放物線則モデル。

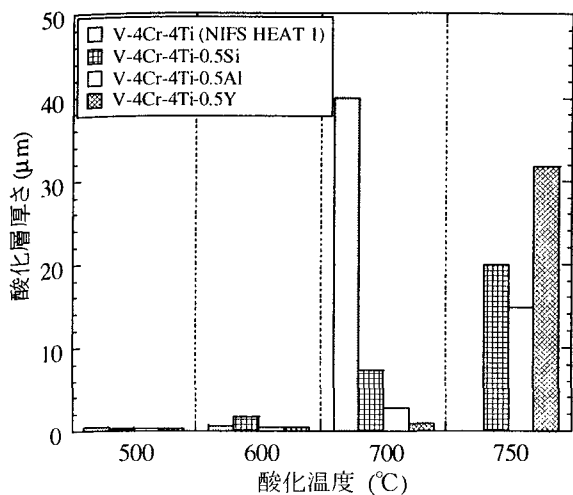


図 2 大気中、1h 酸化後の各合金表面酸化層厚さ

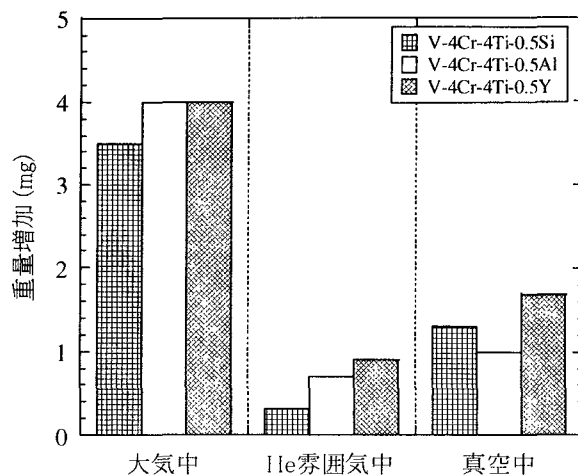


図 3 He 雰囲気中、真空中で 500°C、250h 酸化した各合金の重量増加 (比較のため大気中酸化における重量増加を含む)

動を示した。

表面酸化層中の酸化物について X 線回折法による同定を行った結果、いずれの合金も 600°C までの酸化層は VO_2 が主であり、700°C と 750°C 酸化後には V-4Cr-4Ti-0.5Y 合金を除き V_2O_5 が主であった。しかし、V-4Cr-4Ti-0.5Y 合金におけるピークは、700°C 酸化後においても VO_2 が主で、750°C 酸化後に V_2O_5 主に変化することがわかった。従って、V-4Cr-4Ti-0.5Y 合金の表面酸化層が 700°C まで薄く緻密な構造を有しているのは安定な VO_2 の成長によるものと考えられる。

図 3 に大気中を含めて、He 雰囲気中、真空雰囲気中で 500°C、250h の酸化後の重量増加を示す。重量増加は各合金とも大気中、真空中、He 雰囲気中の順となった。微量添加元素の効果は酸化条件(雰囲気と温度)に依存するものと考えられるが、500°C の場合、各酸化雰囲気中で Y 添加合金が比較的大きな重量増加を示した。また、各雰囲気中で酸化後に室温における引張試験を行った結果、最大引張強さに関しては酸化雰囲気に依存せず、Si 添加合金で最大であった。また、全伸びはいずれの雰囲気中でも Y 添加合金が最大で、雰囲気の依存性としては真空中、He 中、大気中の順番で減少する傾向を示した。

高温高圧水中で腐食試験を行った後、各合金の重量変化を測定した結果、すべての合金で重量が減少した。重量減少の割合は V-4Cr-4Ti-0.5Y 合金が最低であった。従って、高温高圧水中での耐酸化性の向上にも Y 添加が効果的である可能性が考えられる。

4. 考察

V-4Cr-4Ti 系合金の酸化挙動におよぼす添加元素の効果および酸化後における合金の破壊機構について考察し、以下の知見が得られた。

大気中、600~700°C の酸化では Y の添加により合金の耐酸化特性が著しく向上することが明らかとなった。これは、表面酸化層の成長を抑制したり、合金内部への酸素の拡散を抑制したりする効果によるものと考えられるが、Y 添加合金の場合、Y が表面付近に偏析していることが考えられ、この偏析 Y が上記の効果と密接に関連していることが推定された。

酸化後における破断面組織は酸化により合金内部に拡散した酸素の濃度と関連していることが推定された。酸化後の合金破断面は拡散した酸素濃度により表面から酸化層、へき開割れ領域、延性破壊領域、に区別された。これらの組織はそれぞれ異なった強度を有しているので、酸化後材料の引張挙動は特性の異なった 3 つの材料を張り合せた材料の引張挙動を示していると考えられる。酸化層とへき開割れ領域は脆性的な破壊様式を示し、酸化温度が上昇するとこれらの領域は増大し、これに伴い延性破壊

領域が減少し、やがて材料全体が脆性的な破壊挙動を示すようになると考えられる。合金内部への酸素拡散を考慮し、測定によって得られたへき開割れ領域と比較を行うと合金内部の酸素濃度が約1.5%以上の領域でへき開割れを示すことが分かった。

5. 結論

V-4Cr-4Ti、V-4Cr-4Ti-0.5Si、V-4Cr-4Ti-0.5Al、V-4Cr-4Ti-0.5Y 合金について、大気中、He 雰囲気中、低酸素分圧中、高温高压水中環境との共存性を評価した結果、特に大気中において V-4Cr-4Ti-0.5Y 合金の耐酸化特性が優れていることが明らかとなった。He 雰囲気中や真空中での Y 添加効果については、さらに高温環境下で酸化層成長挙動の評価等を行う必要があると考えられるが、本研究により、Y 添加による耐酸化性を向上させた核融合炉用バナジウム合金開発の可能性が見出された。

実用合金として使用中の事故時を想定した大気中、1h の酸化条件では、バナジウム合金の使用温度として検討されている 600～700℃の領域において Y の添加が合金の耐酸化性向上に優れた効果が期待できる。例えば、実際に本研究に用いた V-4Cr-4Ti-0.5Y 合金を核融合炉用構造材料として使用中に事故等により、本実験環境と同様な大気酸化雰囲気が生じたとしても、合金表面の酸化層と内部のへき開割れ領域を合わせた脆化領域は表面から 20μm 以内にとどまり、従来の参照合金 V-4Cr-4Ti では 100μm 程度であることと比較すると十分な特性であると考えられる。

これまでの研究により、微量元素 Si、Al、Y の添加は中性子照射によるスエリングや機械的性質劣化に対して有効であることが明らかにされてきたが、本研究の結果から、微量の Y 添加を中心として V-4Cr-4Ti-Y 合金を最適化することにより、耐食性と耐中性子照射特性に優れた V-4Cr-4Ti 系合金を開発する指針が得られた。

論文審査結果の要旨

V-4Cr-4Ti 系合金は核融合炉用低放射化構造材料の候補として研究されている。その際、耐酸化性や耐中性子照射性等の材料特性向上のため、Si、Al、Y の微量添加が検討されている。著者は V-4Cr-4Ti 合金の耐酸化性に及ぼす微量添加元素の影響を明らかにするため V-4Cr-4Ti-0.5Si、V-4Cr-4Ti-0.5Al、V-4Cr-4Ti-0.5Y 合金を作製し、様々な環境で酸化実験を行うことにより、高温雰囲気における耐酸化性向上に Y 添加が有効であることを見出した。本論文はこの研究成果についてまとめたもので、全 5 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景および目的を述べている。

第 2 章では合金の作製方法や試料の加工方法について詳細を述べ、種々の高温雰囲気における酸化実験条件に関して記述している。また、酸化による機械的特性変化の測定方法や酸化層組成の同定や酸化組織の観察方法の詳細を述べている。

第 3 章では合金の酸化挙動に及ぼす添加元素の影響について実験的に検討し、大気中酸化では酸化温度が 700℃ 付近で Y 添加合金が優れた耐酸化性を有していること、また、雰囲気と温度に対応して合金組成を最適化することにより合金の耐食性を向上させることが可能であること、を明らかにしている。

第 4 章では合金の酸化挙動に関して考察し、Y 添加により表面酸化層成長を抑制しまた合金内部への酸素の拡散を抑制している可能性を検討している。また、酸化後の引張挙動に関しても考察を行い、合金内部へ進入した酸素の濃度分布によって破壊機構が律速されることを明らかにしている。

第 5 章は結論である。

以上要するに本論文はこれまで耐酸化性の向上が問題とされていた核融合炉用構造材料の候補材としての V-4Cr-4Ti 系合金に関して、これまで中性子照射特性に関して有効であることが見出されている微量元素 Si、Al、Y の酸化に及ぼす影響について明らかにし、Y を中心とした合金元素の制御により耐食性に優れた V-4Cr-4Ti 系合金を開発する指針を得ており、量子エネルギー工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。